

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 1月30日

出願番号

Application Number:

特願2001-021569

出願人
Applicant(s):

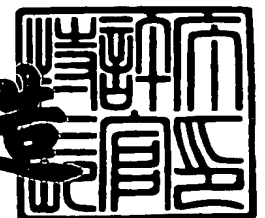
コニカ株式会社

#2
J.G.
5-29-02

2001年 9月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086574

4986

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2167816

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41N 1/14
B41C 1/10
B41F 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 森 孝博

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 植松 富司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 印刷方法および印刷装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に水溶性素材を含有する層を有した印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項 2】 水溶性素材が糖類であることを特徴とする請求項 1 記載の印刷方法。

【請求項 3】 基材上に親水性を有する層と、熱溶融性微粒子および熱可塑性微粒子の少なくとも 1 種と水溶性素材を含有する層をこの順に有する印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項 4】 水溶性素材がオリゴ糖であることを特徴とする請求項 3 記載の印刷方法。

【請求項 5】 親水性を有する層が、多孔質であることを特徴とする請求項 3 又は 4 記載の印刷方法。

【請求項 6】 親水性を有する層が、光熱変換素材を含有することを特徴とする請求項 3、4 又は 5 記載の印刷方法。

【請求項 7】 基材上に熱によりアブレートする層と、親水性層と、水溶性素材を含有する層をこの順に有する印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【請求項 8】 水溶性素材が多糖類であることを特徴とする請求項 7 記載の印刷方法。

【請求項 9】 印刷中に印刷版表面に水の供給を行わないことを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項記載の印刷方法。

【請求項 10】 印刷版表面にインク供給を行う前に印刷版表面に水を供給することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項記載の印刷方法。

【請求項 11】 印刷版表面への水の供給をスプレーにより行うことを特徴

とする請求項 9 記載の印刷方法。

【請求項 1 2】 印刷版表面への水の供給量： W (g/m^2) が、印刷版の水溶性素材を含有する層の付き量： A (g/m^2) に対して、 $0.1A \leq W \leq 50A$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 記載の印刷方法。

【請求項 1 3】 印刷装置の版胴に印刷版材料を取り付け、次いで印刷装置上で露光し、その後に印刷を行うことを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項記載の印刷方法。

【請求項 1 4】 画像形成を赤外線レーザーを用いて行うことを特徴とする請求項 1 3 記載の印刷方法。

【請求項 1 5】 版胴に取り付けられた印刷版材料に直接画像形成が可能な赤外線レーザーを用いた露光機構を有する印刷装置において、印刷中に印刷版表面に連続して水を供給する機構を有さないことを特徴とする印刷装置。

【請求項 1 6】 版胴に取り付けられた印刷版材料に直接画像形成が可能な赤外線レーザーを用いた露光機構を有する印刷装置において、インクと直接接触しない方法で印刷版表面に水を供給する機構を有することを特徴とする印刷装置。

【請求項 1 7】 印刷開始前に版胴を回転させながら水付けローラーを印刷版表面に接触させて水を供給し、インク付けローラーを印刷版表面に接触させて印刷を開始する前に水付けローラーを印刷版表面から離すという水の供給機構を有することを特徴とする請求項 1 6 記載の印刷装置。

【請求項 1 8】 スプレーにより印刷版表面に水を供給するという水の供給機構を有することを特徴とする請求項 1 6 記載の印刷装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、印刷方法および印刷装置に関し、更に詳しくは、機上現像タイプ印刷版材料をエマルジョンインクを用いて機上現像し印刷する印刷方法および印刷装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、印刷の短納期化やランニングコスト低減を可能とするシステムとして、印刷装置上に赤外線レーザー露光装置に代表される画像形成機構を組み込んだ印刷装置、いわゆるD I 印刷装置が注目されている。D I 印刷装置には通常の印刷装置と同様に湿し水を使用するタイプと水なしタイプとが提供されている。

【0 0 0 3】

水なしタイプのD I 印刷装置は印刷版表面への連続給水機構を必要としないため、画像形成機構を組み込んでもコンパクトな構成とすることが可能である。ハイデルベルグ社のQ u i c k m a s t e r - 4 6 - D I やリョービ社の3 4 0 4 D I といった、設置面積が小さくオフィス環境にも対応した印刷装置が提供されている。

【0 0 0 4】

また、水なしタイプの印刷装置は湿し水の微妙な調整を必要としないため、操作に熟練を要することがなく、この点もオフィス環境に向いている要因のひとつである。

【0 0 0 5】

図1はハイデルベルグ社のQ u i c k m a s t e r - 4 6 - D I の基本的な構造を示すものである。この印刷装置は、版胴の4倍径を有する圧胴3に対して、ブランケット胴2と版胴1とインク供給機構4と赤外線レーザー露光機構5とが、サテライト状に4セット設置されている。

【0 0 0 6】

版胴1の内部機構を詳細に説明したものが版胴1の断面図である図2である。版胴1は内部に巻出し軸1 bと巻取り軸1 cとを有し、巻出し軸1 bにロール状（樹脂基材）印刷版材料9を取り付け、印刷版材料9を巻出して、版胴の開口部1 aから版胴表面を渡して再度版胴開口部1 aから版胴内部へと導き、巻取り軸1 cで巻取るという構造になっている。

【0 0 0 7】

版の固定は例えば巻出し軸、巻取り軸の一方の回転機構をロックし、他方の軸に巻取り方向に回転するトルクをかけて印刷版材料に所定の張力をかけ、さらに

その軸の回転機構もロックすることで行うことができる。これら版胴の内部機構の詳細としては、例えば特開平 7 - 1 0 1 0 4 4 号に開示されている機構を用いることができる。

【 0 0 0 8 】

印刷の手順としては、各版胴 1 内のロール状（樹脂基材）印刷版材料 9 を版胴 1 の周面に巻出して固定し、これに各赤外線レーザー露光機構 5 で画像様に露光して露光部をアブレーションさせ、各印刷版表面を各洗浄機構 6 を用いて洗浄し、版面のアブレーション残滓を除去して画像を形成して印刷版を作製する。次いで、各印刷版上に、各インク供給機構 4 からインクを供給して印刷を行う。水なしタイプの印刷版を使用しているため、水の供給は行わず、また、印刷装置としても水なしタイプの印刷版の使用が前提であるため水の供給機構はない。

【 0 0 0 9 】

印刷用紙は給紙部 7 から圧胴 3 に送られ、各版胴 1 から各ブランケット胴 2 に転写されたインクが順に 4 回印刷用紙に転写されて 4 色印刷の印刷物が得られ排紙部 8 に溜められる。

【 0 0 1 0 】

このように、水なしタイプの印刷版を用いることで印刷サイズに対して非常にコンパクトな印刷装置とすることが可能となっているが、現在供給されている D I 印刷装置用の水なしタイプの印刷版材料は、アブレーションタイプであり、前述のようにレーザー露光後に版表面の洗浄を行って画像部を形成するため、この洗浄工程が印刷準備時間を増加させてランニングコストを上げる一因となっている。また、洗浄液や拭取り用の不織布などの消耗材が必要であることもコスト増につながっている。

【 0 0 1 1 】

一方、湿し水を使用する D I 印刷装置に適用可能な印刷版材料、いわゆるプロセスレス C T P 材料としては、例えば特許第 2 9 3 8 3 9 7 号、第 2 9 3 8 3 9 8 号に開示されているような、親水性基材上に親水性結合剤中に分散された熱影響で合体可能な疎水性熱可塑性重合体粒子含有像形成層を有する印刷版材料が挙げられる。この材料は印刷装置の版胴に取付けてレーザー露光をした後、版胴を

回転させながら湿し水とインクとを供給して像形成層の未露光部を除去する操作、いわゆる機上現像操作を必要とする。前述の水なしタイプの印刷版材料と比較して、専用の版面洗浄装置およびその消耗材を必要としないことでランニングコストは低減されるが、機上現像操作による印刷準備時間の増加の問題は依然として残っていた。

【0012】

また、近年、版面の洗浄や機上現像操作を行うことなく、P S 版の印刷作業と全く同様のプロセスで印刷を開始し、P S 版と同等の印刷立上り性能を有する印刷版材料、例えば特願平 11-358969 号に開示されている印刷版材料も開発されており、D I 印刷装置にこのような印刷版材料を用いた場合には専用の版面洗浄装置が不要で、かつ、印刷準備時間も大きく低減することが可能となり、ランニングコストをさらに低減させる可能性を有している。

【0013】

ただし、このような材料であっても、現状では D I 印刷装置には P S 版に用いるものと同様の連続給水機構が必要であるとされており、装置の構成も一般的なユニットタイプ（1 ユニットで 1 色の印刷を行う）の印刷装置に画像形成機構を付加したもの（例えばハイデルベルグ社の S p e e d m a s t e r 74-D I シリーズ）となっており、印刷サイズに対して広大な設置面積を要する。

【0014】

また、湿し水を用いる印刷であるため、印刷装置の操作にはある程度の熟練を必要とする。

【0015】

一方、米国特許 6,095,048 号には、「a. 非水性のシングルフルイドインクにより除去可能なポリビニルアルコールからなる最上層を有するアブレーションタイプの水あり印刷版材料を、b. 画像様に露光し、c. 非水性のシングルフルイドインクを用いて印刷して最上層を除去する印刷方法」が開示されている。しかし、保護層としてポリビニルアルコールを用いると、湿し水を連続供給する通常の印刷であっても、刷り出し時に地汚れが発生しやすく、また、印刷版材料表面に手で触れた際の指紋の跡が印刷汚れとなりやすい等、種々の問題を生

じ、湿し水にアルコールを含有させる等の対策が必要となっており、シングルフルイドインクと印刷版材料の構成や素材との最適な組合わせが見出せていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、かつ、スキルレスな印刷方法の提供と、湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、スキルレス、かつコンパクト化が可能な印刷装置を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0018】

1. 基材上に水溶性素材を含有する層を有した印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【0019】

2. 水溶性素材が糖類であることを特徴とする前記1記載の印刷方法。

3. 基材上に親水性を有する層と、熱溶融性微粒子および熱可塑性微粒子の少なくとも1種と水溶性素材を含有する層をこの順に有する印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【0020】

4. 水溶性素材がオリゴ糖であることを特徴とする前記3記載の印刷方法。

5. 親水性を有する層が、多孔質であることを特徴とする前記3又は4記載の印刷方法。

【0021】

6. 親水性を有する層が、光熱変換素材を含有することを特徴とする前記3、4又は5記載の印刷方法。

【0022】

7. 基材上に熱によりアブレートする層と、親水性層と、水溶性素材を含有する層をこの順に有する印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【0023】

8. 水溶性素材が多糖類であることを特徴とする前記7記載の印刷方法。

9. 印刷中に印刷版表面に水の供給を行わないことを特徴とする前記1～8のいずれか1項記載の印刷方法。

【0024】

10. 印刷版表面にインク供給を行う前に印刷版表面に水を供給することを特徴とする前記1～9のいずれか1項記載の印刷方法。

【0025】

11. 印刷版表面への水の供給をスプレーにより行うことを特徴とする前記9記載の印刷方法。

【0026】

12. 印刷版表面への水の供給量： W (g/m^2) が、印刷版の水溶性素材を含有する層の付き量： A (g/m^2) に対して、 $0.1A \leq W \leq 50A$ の範囲であることを特徴とする前記10又は11記載の印刷方法。

【0027】

13. 印刷装置の版胴に印刷版材料を取り付け、次いで印刷装置上で露光し、その後に印刷を行うことを特徴とする前記1～12のいずれか1項記載の印刷方法。

【0028】

14. 画像形成を赤外線レーザーを用いて行うことを特徴とする前記13記載の印刷方法。

【0029】

15. 版胴に取り付けられた印刷版材料に直接画像形成が可能な赤外線レーザーを用いた露光機構を有する印刷装置において、印刷中に印刷版表面に連続して水を供給する機構を有さないことを特徴とする印刷装置。

【 0 0 3 0 】

1 6 . 版胴に取り付けられた印刷版材料に直接画像形成が可能な赤外線レーザーを用いた露光機構を有する印刷装置において、インクと直接接触しない方法で印刷版表面に水を供給する機構を有することを特徴とする印刷装置。

【 0 0 3 1 】

1 7 . 印刷開始前に版胴を回転させながら水付けローラーを印刷版表面に接触させて水を供給し、インク付けローラーを印刷版表面に接触させて印刷を開始する前に水付けローラーを印刷版表面から離すという水の供給機構を有することを特徴とする前記 1 6 記載の印刷装置。

【 0 0 3 2 】

1 8 . スプレーにより印刷版表面に水を供給するという水の供給機構を有することを特徴とする前記 1 6 記載の印刷装置。

【 0 0 3 3 】

本発明を更に詳しく説明する。本発明に用いられる印刷版は水溶性素材を含有する層の一部もしくは全部を除去することで画像部と非画像部とが形成される構成、いわゆる機上現像タイプの構成となっている。本発明では、その除去に水を含むエマルジョンインクを用い、エマルジョンインクに含有される水で水溶性素材を溶解することで除去可能とするものである。除去にはさらに版胴を回転させながらのインクローラーの接触、インクのタックによる引き剥がし、ブランケットとの接触／離脱による引き剥がし等の外力を用いてもよいが、これらは一連の印刷開始時の刷出し作業として行われるため、印刷作業とは別に機上現像操作を行う必要はない。

【 0 0 3 4 】

水溶性素材としては糖類を用いることが好ましい。糖類の詳細は後述するが、糖類を用いることで、地汚れを生じさせることなく、かつ、すみやかな刷出し特性を得ることができる。これは、通常の湿し水とインクとを供給するタイプの印刷においても確認される特性であるが、本発明の水を含むエマルジョンインクを用いた印刷においては特に優れた特性として現れるものである。

【 0 0 3 5 】

本発明の印刷版の構成の好ましい態様のひとつとして、基材上に親水性を有する層と、熱溶融性微粒子および／または熱可塑性微粒子と水溶性素材とを含有する層をこの順に有する印刷版が挙げられる。水溶性素材を含有する層のレーザー露光部が水不溶の画像部となり、未露光部の層が除去されて非画像部となる。この場合の水不溶化は熱溶融性微粒子および／または熱可塑性微粒子の融着によるものである。

【0036】

この態様に用いる水溶性素材としてはオリゴ糖が好ましい。オリゴ糖は水への溶解性が良好なため、速やかな機上現像を行うことができる。

【0037】

オリゴ糖は水に可溶の一般に甘みを有する結晶性物質で、数個の単糖がグリコシド結合によって脱水縮合したものである。オリゴ糖は糖をアグリコンとする一種の α -グリコシドであるから、酸で容易に加水分解されて単糖を生じ、生成する単糖の分子数によって二糖、三糖、四糖、五糖などに分類される。本発明におけるオリゴ糖とは、二糖～十糖までのものをいう。

【0038】

これらのオリゴ糖は還元基の有無によって、還元性オリゴ糖と非還元性オリゴ糖とに大別され、又単一の単糖から構成されているホモオリゴ糖と、2種類以上の単糖から構成されているヘテロオリゴ糖にも分類される。

【0039】

オリゴ糖は遊離状又は配糖類として天然に存在し、又多糖の酸又は酵素による部分加水分解によっても得られる。この他酵素によるグリコシル転移によっても種々のオリゴ糖が生成する。

【0040】

オリゴ糖は通常雰囲気中では水和物として存在することが多い。又、水和物と無水物とでは融点が異なり、例を挙げると以下の通りである。

【0041】

【表 1】

オリゴ糖種		融点[℃]	
		水和物	無水物
ラフィノース	三糖	80(5 水和物)	118
トレハロース	二糖	97(2 水和物)	215
マルトース	二糖	103(1 水和物)	108
ガラクトース	二糖	119(1 水和物)	167
スクロース	二糖	水和物なし	182
ラクトース	二糖	201	252

【0042】

本発明では水溶性素材を含有する層を水溶液で塗布形成することが好ましいため、水溶液から形成された場合は、層中に存在するオリゴ糖が水和物を形成するオリゴ糖である場合は、その融点は水和物の融点であると考えられる。

【0043】

オリゴ糖の中でもトレハロースは、比較的純度の高い状態のものが工業的に安価に入手可能であり、水への溶解度が高いにもかかわらず、吸湿性は非常に低く、機上現像性及び保存性共に非常に良好である。

【0044】

又、オリゴ糖水和物を熱溶融させて水和水を除去した後に凝固させると（凝固後短時間のうちは）無水物の結晶となるが、トレハロースは水和物よりも無水物の融点が100℃以上も高いことが特徴的である。これは赤外線露光で熱溶融し、再凝固した直後は露光済部は高融点で溶融しにくい状態となることを意味し、バンディング等の露光時の画像欠陥を起こしにくくする効果がある。本発明の目的を達成するには、オリゴ糖の中でも特にトレハロースが好ましい。層中のオリゴ糖の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、10～80質量%がさらに好ましい。

【0045】

本発明に用いられる熱溶融性微粒子とは、熱可塑性素材の中でも特に溶融した

際の粘度が低く、一般的にワックスとして分類される素材で形成された微粒子である。物性としては、軟化点40℃以上120℃以下、融点60℃以上150℃以下であることが好ましく、軟化点40℃以上100℃以下、融点60℃以上120℃以下であることが更に好ましい。融点が60℃未満では保存性が問題であり、融点が300℃よりも高い場合はインク着肉感度が低下する。

【0046】

使用可能な素材としては、パラフィン、ポリオレフィン、ポリエチレンワックス、マイクロクリスタリンワックス、脂肪酸エステルワックス、脂肪酸ワックス等が挙げられる。これらは分子量800から10,000程度のものである。又、乳化しやすくするためにこれらのワックスを酸化し、水酸基、エステル基、カルボキシル基、アルデヒド基、ペルオキシド基などの極性基を導入することもできる。更には、軟化点を下げたり作業性を向上させるためにこれらのワックスにステアロアミド、リノレンアミド、ラウリルアミド、ミリステルアミド、硬化牛脂肪酸アミド、パルミトアミド、オレイン酸アミド、米糖脂肪酸アミド、ヤシ脂肪酸アミド又はこれらの脂肪酸アミドのメチロール化物、メチレンビスステラロアミド、エチレンビスステラロアミドなどを添加することも可能である。又、クマロンーインデン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、アクリル樹脂、アイオノマー、これらの樹脂の共重合体も使用することができる。

【0047】

これらの中でもポリエチレン、マイクロクリスタリン、脂肪酸エステル、脂肪酸の何れかを含有することが好ましい。これらの素材は融点が比較的 low、溶融粘度も低いため、高感度の画像形成を行うことができる。又、これらの素材は潤滑性を有するため、印刷版材料の表面に剪断力が加えられた際のダメージが低減し、擦りキズ等による印刷汚れ耐性が向上する。

【0048】

又、熱溶融性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.1~3 μ mである。平均粒径が0.01 μ mよりも小さい場合、熱溶融性微粒子を含有する層の塗

布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱溶融性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱溶融性微粒子の平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、解像度が低下する。

【0049】

又、熱溶融性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。

【0050】

被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。層中の熱溶融性微粒子の含有量としては、層全体の1～90質量%が好ましく、5～80質量%がさらに好ましい。

【0051】

本発明の熱可塑性微粒子としては、熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子が挙げられ、該熱可塑性疎水性高分子重合体微粒子の軟化温度に特定の上限はないが、温度は高分子重合体微粒子の分解温度より低いことが好ましい。高分子重合体の重量平均分子量 (M_w) は10,000～1,000,000の範囲であることが好ましい。

【0052】

高分子重合体微粒子を構成する高分子重合体の具体例としては、例えば、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、エチレン-ブタジエン共重合体等のジエン（共）重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等の合成ゴム類、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-（2-エチルヘキシルアクリレート）共重合体、メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体、メチルアクリレート-（N-メチロールアクリルアミド）共重合体、ポリアクリロニトリル等の（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸（共）重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体等のビニルエステル（共）重合体、酢酸ビニル-（2-エチルヘキシルアクリレート）共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチ

レン等及びそれらの共重合体が挙げられる。これらのうち、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸(共)重合体、ビニルエステル(共)重合体、ポリスチレン、合成ゴム類が好ましく用いられる。

【0053】

高分子重合体微粒子は乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、気相重合法等、公知の何れの方法で重合された高分子重合体からなるものでもよい。溶液重合法又は気相重合法で重合された高分子重合体を微粒子化する方法としては、高分子重合体の有機溶媒に溶解液を不活性ガス中に噴霧、乾燥して微粒子化する方法、高分子重合体を水に非混和性の有機溶媒に溶解し、この溶液を水又は水性媒体に分散、有機溶媒を留去して微粒子化する方法等が挙げられる。又、何れの方法においても、必要に応じ重合あるいは微粒子化の際に分散剤、安定剤として、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレングリコール等の界面活性剤やポリビニルアルコール等の水溶性樹脂を用いてもよい。

【0054】

又、熱可塑性微粒子は水に分散可能であることが好ましく、その平均粒径は0.01~10 μm であることが好ましく、より好ましくは0.1~3 μm である。熱可塑性微粒子の平均粒径が0.01 μm よりも小さい場合、熱可塑性微粒子を含有する層の塗布液を後述する多孔質な親水性層上に塗布した際に、熱可塑性微粒子が親水性層の細孔中に入り込んだり、親水性層表面の微細な凹凸の隙間に入り込んだりしやすくなり、機上現像が不十分になって、地汚れの懸念が生じる。熱可塑性微粒子の平均粒径が10 μm よりも大きい場合には、解像度が低下する。又、熱可塑性微粒子は内部と表層との組成が連続的に変化していたり、もしくは異なる素材で被覆されていてもよい。

【0055】

被覆方法は公知のマイクロカプセル形成方法、ゾルゲル法等が使用できる。層中の熱可塑性微粒子の含有量としては、層全体の1~90質量%が好ましく、5~80質量%がさらに好ましい。

【0056】

また、印刷版としての水溶性素材を含有する層の付き量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.2 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。

【0057】

本発明の親水性層は基材と水溶性素材を含有する層との間に設けられ、親水性を呈する。即ちインクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いる印刷時において、インクよりも水を選択的に受容する性質を有している。又、親水性層は多孔質であることが好ましく、これは後述するネックレス状コロイダルシリカ、多孔質粒子等の多孔質化材を含有することで達成できる。更に、後述するような光熱変換素材を含有することが好ましい。

【0058】

親水性層の好ましい態様としては、アルカリ性コロイダルシリカと水溶性多糖類とを含有し、かつ、該層の表面に $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ピッチの凹凸構造を有するものが挙げられる。

【0059】

アルカリ性コロイダルシリカとしては、後述するネックレス状コロイダルシリカを含有することが好ましく、更に平均粒径 100 nm 以下のコロイダルシリカを含有することがより好ましい。

【0060】

メカニズムを特定することは困難であるが、親水性層がアルカリ性の塗布液から形成されることにより印刷での刷り込みによっても地汚れのない良好な親水性層となることを見出している。

【0061】

又、親水性層の表面は、PS版のアルミ砂目のように $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ピッチの凹凸構造を有することが好ましく、この凹凸により保水性や画像部の保持性が向上する。

【0062】

前記凹凸構造は、親水性層に適切な粒径のフィラーを適切な量含有させて形成することも可能であるが、親水性層の塗布液にアルカリ性コロイダルシリカと水

溶性多糖類を含有させ、親水性層を塗布、乾燥させる際に相分離を生じさせて形成することが好ましい。

【0063】

凹凸構造の形態（ピッチ及び表面粗さなど）はアルカリ性コロイダルシリカの種類及び添加量、水溶性多糖類の種類及び添加量、その他添加剤の種類及び添加量、塗布液の固形分濃度、ウェット膜厚、乾燥条件等で適宜コントロールすることが可能である。

【0064】

凹凸構造のピッチとしては0.2～30 μm であることがより好ましく、0.5～20 μm であることが更に好ましい。又、ピッチの大きな凹凸構造の上に、それよりもピッチの小さい凹凸構造が形成されているような多重構造の凹凸構造が形成されていてもよい。

【0065】

表面粗さとしては、Raで100～1000 nmが好ましく、150～600 nmがより好ましい。

【0066】

また、親水性層の膜厚としては、0.01～50 μm であり、好ましくは0.2～10 μm であり、更に好ましくは0.5～3 μm である。

【0067】

多孔質化材としては、下記のa～cを好ましく使用できる。特にネックレス状コロイダルシリカを使用することが好ましい。数種の多孔質化材を併用することも可能である。

【0068】

a. ネックレス状コロイダルシリカ

ネックレス状コロイダルシリカを添加することにより、層の多孔性を確保しつつ、強度を維持することが可能となり、層の多孔質化材として好ましく使用できる。

【0069】

本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒子径がnmのオ

ーダーである球状シリカの水分散系の総称である。本発明に用いられるネックレス状コロイダルシリカとは1次粒粒子径が10～50nmの球状コロイダルシリカが50～400nmの長さに結合した「パールネックレス状」のコロイダルシリカを意味する。パールネックレス状（即ち真珠ネックレス状）とは、コロイダルシリカのシリカ粒子が連なって結合した状態のイメージが真珠ネックレスの様な形状をしていることを意味している。ネックレス状コロイダルシリカを構成するシリカ粒子同士の結合は、シリカ粒子表面に存在する -SiOH 基が脱水結合した -Si-O-Si- と推定される。ネックレス状のコロイダルシリカとしては、具体的には日産化学工業（株）製の「スノーテックスPS」シリーズなどが挙げられる。

【0070】

親水性層は塗布液の状態であることが好ましい。製品名としては「スノーテックスPS-S（連結した状態の平均粒子径は110nm程度）」、「スノーテックスPS-M（連結した状態の平均粒子径は120nm程度）」及び「スノーテックスPS-L（連結した状態の平均粒子径は170nm程度）」があり、これらにそれぞれ対応する酸性の製品が「スノーテックスPS-S-O」、「スノーテックスPS-M-O」及び「スノーテックスPS-L-O」である。このうち、アルカリ性である「スノーテックスPS-S」、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-L」を用いると、印刷枚数が多い場合でも地汚れの発生が抑制され、特に好ましい。

【0071】

又、本発明では、表面に0.1～50 μm ピッチの凹凸構造を有する親水性層にもアルカリ性のネックレス状コロイダルシリカを使用することができる。刷り込んだ際の地汚れの発生を防止するためにはアルカリ性のネックレス状コロイダルシリカを使用することが好ましい。

【0072】

b. 多孔質シリカ又は多孔質化アルミノシリケート粒子

親水性層への添加剤として、多孔質シリカ又は多孔質アルミノシリケート粒子が挙げられる。

【0073】

多孔質シリカ粒子は一般に湿式法又は乾式法により製造される。湿式法ではケイ酸塩水溶液を中和して得られるゲルを乾燥、粉碎するか、中和して析出した沈降物を粉碎することで得ることができる。乾式法では四塩化珪素を水素と酸素と共に燃焼し、シリカを析出することで得られる。これらの粒子は製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

【0074】

多孔質シリカ粒子としては、湿式法のゲルから得られるものが特に好ましい。多孔質アルミノシリケート粒子は例えば特開平10-71764号に記載されている方法により製造される。即ち、アルミニウムアルコキシドと珪素アルコキシドを主成分として加水分解法により合成された非晶質な複合体粒子である。粒子中のアルミナとシリカの比率は1:4~4:1の範囲で合成することが可能である。又、製造時にその他の金属のアルコキシドを添加して3成分以上の複合体粒子として製造したものも本発明に使用できる。これらの複合体粒子も製造条件の調整により多孔性や粒径を制御することが可能である。

【0075】

粒子の多孔性としては、分散前の状態で細孔容積で1.0 ml/g以上であることが好ましく、1.2 ml/g以上であることがより好ましく、1.8~2.5 ml/g以下であることが更に好ましい。

【0076】

細孔容積は塗膜の保水性と密接に関連しており、細孔容積が大きいほど保水性が良好となって印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広くなるが、2.5 ml/gよりも大きくなると粒子自体が非常に脆くなるため塗膜の耐久性が低下する。細孔容積が1.0 ml/g未満の場合には、印刷時の汚れにくさ、水量ラチチュードの広さが不十分となる。

【0077】

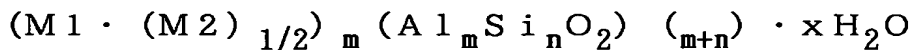
粒径としては、親水性層に含有されている状態で（分散破碎工程を経た場合も含めて）、実質的に1 μ m以下であることが好ましく、0.5 μ m以下であることが更に好ましい。粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起

が形成され、突起周囲にインクが残りやすくなって非画線部汚れが劣化する。

【0078】

c. ゼオライト粒子

ゼオライトは結晶性のアルミノケイ酸塩であり、細孔径が0.3～1nmの規則正しい三次元網目構造の空隙を有する多孔質体である。天然及び合成ゼオライトを合わせた一般式は、次のように表される。



ここで、M1、M2は交換性のカチオンであって、M1は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Tl^+ 、 Me_4N^+ (TMA)、 Et_4N^+ (TEA)、 Pr_4N^+ (TPA)、 $C_7H_{15}N^{2+}$ 、 $C_8H_{16}N^+$ 等であり、M2は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 $(C_8H_{18}N)_2^{2+}$ 等である。又、 $n \geq m$ であり、 m/n の値つまりはAl/Si比率は1以下となる。Al/Si比率が高いほど交換性カチオンの量が多く含まれるため極性が高く、従って親水性も高い。好ましいAl/Si比率は0.4～1.0であり、更に好ましくは0.8～1.0である。xは整数を表す。

【0079】

本発明で使用するゼオライト粒子としては、Al/Si比率が安定しており、又粒径分布も比較的シャープである合成ゼオライトが好ましく、例えばゼオライトA： $Na_{12} (Al_{12} Si_{12} O_{48}) \cdot 27 H_2O$ ；Al/Si比率1.0、ゼオライトX： $Na_{86} (Al_{86} Si_{106} O_{384}) \cdot 264 H_2O$ ；Al/Si比率0.811、ゼオライトY： $Na_{56} (Al_{56} Si_{136} O_{384}) \cdot 250 H_2O$ ；Al/Si比率0.412等が挙げられる。

【0080】

Al/Si比率が0.4～1.0である親水性の高い多孔質粒子を含有することで親水性層自体の親水性も大きく向上し、印刷時に汚れにくく、水量ラチチュードも広がる。又、指紋跡の汚れも大きく改善される。Al/Si比率が0.4未満では親水性が不十分であり、上記性能の改善効果が小さくなる。

【0081】

粒径としては、親水性層に含有されている状態で（分散破碎工程を経た場合も含めて）、実質的に1μm以下であることが好ましく、0.5μm以下であるこ

とが更に好ましい。

【0082】

粗大な粒子が存在すると親水性層表面に多孔質で急峻な突起が形成され、突起周囲にインクが残りやすくなって非画線部汚れが劣化する。

【0083】

これらの他にも、例えば平均粒子径が100nmよりも大きい金属酸化物粒子や有機物粒子（例えばアルギン酸Ca粒子、結晶セルロース繊維粒子）も使用することができる。

【0084】

これらの多孔質化材の含有量は、親水性層全体の30～95質量%であることが好ましく、50～90質量%であることがより好ましい。

【0085】

親水性層には平均粒径100nm以下の金属酸化物微粒子を含有しても良く、該金属酸化物微粒子は親水性層中で無機の結合剤としての役割を持つ。該金属酸化物微粒子としては、コロイダルシリカ、アルミナゾル、チタニアゾル、その他の金属酸化物のゾルが挙げられる。該金属酸化物微粒子の形態としては、球状、針状、羽毛状、その他の何れの形態でも良い。平均粒径としては、3～100nmであることが好ましく、平均粒径が異なる数種の金属酸化物微粒子を併用することもできる。又、粒子表面に表面処理がなされていても良い。

【0086】

上記金属酸化物微粒子はその造膜性を利用して結合剤としての使用が可能である。有機の結合剤を用いるよりも親水性の低下が少なく、親水性層への使用に適している。上記の中でも特にコロイダルシリカは比較的低温の乾燥条件であっても造膜性が高いという点で好ましく使用できる。

【0087】

コロイダルシリカは粒子径が小さいほど結合力が強くなる。本発明に使用するコロイダルシリカの平均粒径は1～50nmであることが好ましく、3～20nmであることが更に好ましい。又、前述のようにコロイダルシリカの中ではアルカリ性のものが地汚れ発生を抑制する効果が高いため、アルカリ性のコロイダル

シリカを使用することが特に好ましい。

【0088】

平均粒径がこの範囲にあるアルカリ性のコロイダルシリカとしては日産化学社製の「スノーテックス-20（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-30（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-40（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-N（粒子径10～20nm）」、「スノーテックス-S（粒子径8～11nm）」、「スノーテックス-XS（粒子径4～6nm）」が挙げられる。

【0089】

上記多孔質化材／平均粒径100nm以下の金属酸化物微粒子の比率は95／5～5／95が好ましく、80／20～20／80がより好ましく、70／30～30／70が更に好ましい。

【0090】

本発明に用いることのできる水溶性多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸などが挙げられるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。

【0091】

これらのセルロース誘導体は上記アルカリ性のネックレス状コロイダルシリカ、平均粒径100nm以下のコロイダルシリカと共に水溶液とした際、塗布乾燥時の固形分濃度上昇と共に相分離を生じさせ、規則的な凹凸構造を有する表面を形成することができる。

【0092】

これらの添加量は塗布液の固形分全体に対して0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましい。0.1質量%未満では、凹凸構造形成能が発現されず、又、10質量%よりも多い場合は、乾燥後の層の耐水性が劣化する。

【0093】

光熱変換素材としては赤外線を熱に変換する機能、即ち近赤外～赤外部に吸収を有する素材を使用することができる。尚、赤外部とは700nm以上の波長、好ましくは750nm以上の波長をいう。特に赤外線レーザー露光CTP用として使用する際には好ましい。

【0094】

光熱変換素材の具体例の一つとして、一般的な赤外吸収色素であるシアニン系色素、クロコニウム系色素、ポリメチン系色素、アズレニウム系色素、スクワリウム系色素、チオピリリウム系色素、ナフトキノン系色素、アントラキノン系色素などの有機化合物、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系、ジチオール系、インドアニリン系の有機金属錯体などが挙げられる。具体的には、特開昭63-139191号、特開昭64-33547号、特開平1-160683号、特開平1-280750号、特開平1-293342号、特開平2-2074号、特開平3-26593号、特開平3-30991号、特開平3-34891号、特開平3-36093号、特開平3-36094号、特開平3-36095号、特開平3-42281号、特開平3-97589号、特開平3-103476号等に記載の化合物が挙げられる。これらは一種又は二種以上を組合せて用いることができる。

【0095】

尚、光熱変換素材を含有させる層を水系塗料の塗布で形成する際、水溶性の色素を用いる場合には色素を層中に均一に分散させることが比較的容易であり、色素が凝集することがないので光熱変換効率が良好である。一方、水不溶性の色素を用いる場合は色素を平均粒径で1 μ m以下、好ましくは0.5 μ m以下の微粒子として均一に分散させることが好ましい。

【0096】

上記色素の添加量としては層全体の0.1～10質量%が好ましく、1～5質量%が更に好ましい。

【0097】

赤外部に吸収を有する顔料としては、カーボン、グラファイト、金属、金属酸化物等が挙げられる。

【0098】

カーボンとしては特にファーネスブラックやアセチレンブラックの使用が好ましい。粒度 (d50) は100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。グラファイトとしては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子を使用することができる。

【0099】

微粒子のカーボンやグラファイトは塗布液中への分散が困難であるため、あらかじめ水分散液として調製されたものを使用することが好ましい。水分散液としては、カーボン或いはグラファイトの他に分散剤を含有していてもよい。これらの水分散液を親水性層に添加する場合は、該親水性層の塗布液はアルカリ性であることが好ましいことから同様にアルカリ性に調製された水分散液を使用することが好ましく、例えばアンモニアによりアルカリ性に調製されたグラファイト水分散物である日立粉末冶金社製の「HITASOL」シリーズなどが好ましく使用できる。

【0100】

金属としては粒径が0.5μm以下、好ましくは100nm以下、更に好ましくは50nm以下の微粒子であれば何れの金属であっても使用することができる。形状としては球状、片状、針状等何れの形状でも良い。特にコロイド状金属微粒子 (Ag、Au等) が好ましい。

【0101】

金属酸化物としては、可視光域で黒色を呈している素材、または素材自体が導電性を有するか、半導体であるような素材を使用することができる。

【0102】

前者としては、黒色酸化鉄 (Fe_3O_4) や、銅、クロム、鉄、マンガン、コバルト、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、アンチモン、チタン、バリウムの中から選ばれた二種以上の金属を含有する黒色複合金属酸化物が挙げられる。黒色複合金属酸化物の主金属成分の組合わせの具体的な例としては、Cu-Cr系、Cu-Cr-Mn系、Cu-Mn系、Cu-Fe-Mn系、Co-Cr-Fe系、C

o-Cr-Fe-Mn系、Co-Ni-Cr-Fe系などが挙げられる。

【0103】

後者としては、例えばSbをドーピングした SnO_2 (ATO)、Snを添加した In_2O_3 (ITO)、 TiO_2 、 TiO_2 を還元したTiO (酸化窒化チタン、一般的にはチタンブラック) などが挙げられる。又、これらの金属酸化物で芯材 (BaSO_4 、 TiO_2 、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$ 等) を被覆したものも使用することができる。これらの粒径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは 100nm 以下、更に好ましくは 50nm 以下である。これらの中では黒色複合金属酸化物およびチタンブラックが特に好ましい。

【0104】

その他、以下に挙げるような素材を含有させることができる。

・水溶性樹脂

例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、ビニル系重合体ラテックス、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。

【0105】

又、層中にはカチオン性樹脂を含有しても良い。カチオン性樹脂としては、ポリエチレンアミン、ポリプロピレンポリアミン等のようなポリアルキレンポリアミン類又はその誘導体、第3級アミノ基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、ジアクリルアミン等が挙げられる。カチオン性樹脂は微粒子状の形態で添加しても良い。これは、例えば特開平6-161101号に記載のカチオン性マイクロゲルが挙げられる。

【0106】

更に、層中には架橋剤を添加しても良い。架橋剤としては、例えば、メラミン樹脂、イソシアネート化合物、イソオキサゾール類、アルデヒド類、N-メチロール化合物、ジオキサン誘導体、活性ビニル化合物、活性ハロゲン化合物等を挙げることができる。

【0107】

・ マット材

マット材としては上述した多孔質粒子が使用可能であるが、それに加えて親水性層の耐磨耗性を向上させるために新モース硬度5以上の無機粒子も添加することができる。新モース硬度5以上の無機粒子としては、例えば多孔質ではない金属酸化物粒子（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化鉄、酸化クロム等）や金属炭化物粒子（炭化珪素等）、窒化ホウ素粒子、ダイヤモンド粒子等が挙げられる。粒子は鋭角な角を有していない方が好ましく、例えば溶融シリカ粒子、シラスバルーン粒子等球形に近い粒子が好ましい。

【0108】

多孔質でないことの指標としては、比表面積がBET値で $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが更に好ましい。

【0109】

又、平均粒径は親水性層の層厚の1～2倍であることが好ましく、1.1～1.5倍であることが更に好ましい。又粒度分布がシャープであることが好ましく、平均粒径の0.8～1.2倍の範囲に全体の60%以上が含まれることが好ましく、更に平均粒径の2倍以上の粒子が5%以下であることが好ましい。

【0110】

新モース硬度5以上の無機粒子の含有量としては、親水性層全体の0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。

【0111】

・ 層状鉱物粒子

親水性層には層状鉱物粒子を含有しても良く、該層状鉱物粒子としては、カオリナイト、ハロイサイト、タルク、スメクタイト（モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サボナイト等）、バーミキュライト、マイカ（雲母）、クロライトといった粘土鉱物及び、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩（カネマイト、マカタイト、アイアライト、マガディアイト、ケニヤアイト等）等が挙げられる。中でも、単位層（ユニットレイヤー）の電荷密度が高いほど極性が高

く、親水性も高いと考えられる。好ましい電荷密度としては0.25以上、更に好ましくは0.6以上である。このような電荷密度を有する層状鉱物としては、スメクタイト（電荷密度0.25～0.6；陰電荷）、バーミキュライト（電荷密度0.6～0.9；陰電荷）等が挙げられる。特に、合成フッ素雲母は粒径等安定した品質のものを入手することができ好ましい。又、合成フッ素雲母の中でも、膨潤性であるものが好ましく、自由膨潤であるものが更に好ましい。

【0112】

又、上記の層状鉱物のインターカレーション化合物（ピラードクリスタル等）や、イオン交換処理を施したものの、表面処理（シランカップリング処理、有機バインダとの複合化処理等）を施したものも使用することができる。

【0113】

平板状層状鉱物粒子のサイズとしては、層中に含有されている状態で（膨潤工程、分散剥離工程を経た場合も含めて）、平均粒径（粒子の最大長）が $20\mu\text{m}$ 以下であり、又平均アスペクト比（粒子の最大長／粒子の厚さ）が20以上の薄層状であることが好ましく、平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、平均アスペクト比が50以上であることが更に好ましい。粒子サイズが上記範囲にある場合、薄層状粒子の特徴である平面方向の連続性及び柔軟性が塗膜に付与され、クラックが入りにくく乾燥状態で強靱な塗膜とすることができる。粒子径が上記範囲をはずれると、引っかきによるキズ抑制効果が低下する場合がある。又、アスペクト比が上記範囲以下である場合、柔軟性が不十分となり、同様に引っかきによるキズ抑制効果が低下する場合がある。

【0114】

層状鉱物粒子の含有量としては、層全体の1～95質量%であることが好ましく、3～80質量%であることがより好ましい。特に膨潤性合成フッ素雲母は極薄層粒子であるため、少量の添加でも効果が見られる。層状鉱物粒子は、後述の分散剥離工程や膨潤工程を経た後に添加してもよい。

【0115】

・ケイ酸塩水溶液の結合剤

親水性層に添加する結合剤としては、ケイ酸塩水溶液も使用することができる

。ケイ酸Na、ケイ酸K、ケイ酸Liといったアルカリ金属ケイ酸塩が好ましく、その $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ 比率はケイ酸塩を添加した際の塗布液全体のpHが13を超えない範囲となるように選択することが無機粒子の溶解を防止する上で好ましい。

【0116】

・ゾルーゲル法による無機又は有機－無機ハイブリッドの結合剤

親水性層に添加する結合剤としては、いわゆるゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機－無機ハイブリッドポリマーを使用することができる。ゾルーゲル法による無機ポリマーもしくは有機－無機ハイブリッドポリマーの形成については、例えば「ゾルーゲル法の応用」（作花済夫著／アグネ承風社発行）に記載されているか、又は本書に引用されている文献に記載されている公知の方法を使用することができる。

【0117】

・界面活性剤

塗布性改善等の目的で水溶性の界面活性剤を含有させることができる。中でもケイ素系、又はフッ素系の界面活性剤を使用することが好ましい。該界面活性剤の含有量は親水性層全体の0.01～3質量％が好ましく、0.03～1質量％が更に好ましい。

【0118】

・有機成分の含有量

親水性層中に含有する上記のような有機成分は、例え親水性の樹脂であっても耐久性、耐水性等を向上させるために架橋させた場合は親水性が大きく低下し、印刷時の汚れの原因となる。又、有機成分は多孔質粒子の開口部を塞いだり、孔中に浸透することで親水性層の多孔性を損なって保水性を低下させる可能性もある。以上の理由から有機成分の添加量は少ない方が好ましい。具体的には、好ましくは親水性層全体に対する有機成分の量が質量比で0.1～50％、より好ましくは1～30％、更に好ましくは1～20％である。

【0119】

請求項7の構成の印刷版はレーザー露光部のアプレート層がその上の親水性層

ごとアブレート剥離してその下の層もしくは基材表面がインクを受容する画像部となるものである。水溶性素材を含有する層はアブレートした層が飛散しないようにするための保護層であり、この層全部が除去されて印刷版となる。

【 0 1 2 0 】

米国特許第 6, 0 9 5, 0 4 8 号のように、水溶性素材を含有する層に水溶性素材としてポリビニルアルコールを用いると、前述のように、湿し水を連続供給する通常の印刷であっても、刷り出し時に地汚れが発生しやすく、また、印刷版材料表面に手で触れた際の指紋の跡が印刷汚れとなりやすい等、種々の問題を生じており、湿し水にアルコールを含有させる等の対策により各種汚れを実用上問題のないレベルにまで低減させているのが現状である。

【 0 1 2 1 】

このような汚れは本発明のエマルジョンインクによる印刷においてはさらに顕著に現れ、特に本発明での好ましい態様のひとつである多孔質親水性層との組合わせにおいては刷出し時の地汚れが数千枚の印刷後も残存するという大きな問題となる。

【 0 1 2 2 】

本発明では水溶性素材を含有する層に水溶性素材として多糖類を含有することで、多孔質親水性層との組合わせにおいてもエマルジョンインクによる印刷での汚れ発生を抑制することが可能となっている。

【 0 1 2 3 】

多糖類としては、デンプン類、セルロース類、ポリウロン酸などが使用可能であるが、特にメチルセルロース塩、カルボキシメチルセルロース塩、ヒドロキシエチルセルロース塩等のセルロース誘導体が好ましく、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩がより好ましい。

【 0 1 2 4 】

水溶性素材を含有する層の付き量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であり、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $0.3 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【 0 1 2 5 】

また、請求項 7 の構成の印刷版における水溶性素材を含有する層としては、さらにマット材や層状鉱物粒子、潤滑剤（前述の熱溶融性微粒子や界面活性剤等）を含有させることもできる。

【0126】

本発明の印刷方法では、印刷に使用するエマルジョンインクが水を含有しているため、印刷時に版面に水を供給する必要はない。ただし、印刷開始前に版面に水を供給しておくことでさらに印刷立上りを促進する、つまりは印刷損紙を低減することが可能である。その供給には一般に用いられる連続給水機構といった精密な機構（幅方向の均一な供給／微調整機構、水の循環／濾過／温度調整等）は不要であり、例えばスプレーによる供給でも十分にその目的を達成できる。

【0127】

本発明の印刷方法における印刷開始前の水供給量： W (g/m^2) は、印刷版の水溶性素材を含有する層の付き量： A (g/m^2) に対して、 $0.1A \leq W \leq 50A$ の範囲であり、好ましくは $0.5 \leq W \leq 20A$ の範囲である。 $0.1A$ よりも少ないと印刷立上りの促進効果が得られず、 $50A$ よりも多いと水のたれ等の問題が生じる。

【0128】

本発明の印刷方法には、印刷装置の版胴に印刷版材料を取り付け、次いで印刷装置上で露光を行って、その後にエマルジョンインクを用いて印刷を行う印刷方法が含まれる。

【0129】

本発明に関する露光には、赤外および／または近赤外領域で発光する、すなわち $700 \sim 1500 \text{ nm}$ の波長範囲で発光するレーザーを使用した走査露光が好ましい。レーザーとしてはガスレーザーを用いてもよいが、近赤外領域で発光する半導体レーザーを使用することが特に好ましい。

【0130】

本発明の走査露光に好適な装置としては、該半導体レーザーを用いてコンピューターからの画像信号に応じて印刷版材料表面に画像を形成可能な装置であればどのような方式の装置であってもよい。

一般的には、

(1) 平板状保持機構に保持された印刷版材料に一本もしくは複数本のレーザービームを用いて2次元的な走査を行って印刷版材料全面を露光する方式、

(2) 固定された円筒状の保持機構の内側に、円筒面に沿って保持された印刷版材料に、円筒内部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いて円筒の周方向(主走査方向)に走査しつつ、周方向に直角な方向(副走査方向)に移動させて印刷版材料全面を露光する方式、

(3) 回転体としての軸を中心に回転する円筒状ドラム表面に保持された印刷版材料に、円筒外部から一本もしくは複数本のレーザービームを用いてドラムの回転によって周方向(主走査方向)に走査しつつ、周方向に直角な方向(副走査方向)に移動させて印刷版材料全面を露光する方式があげられる。

【0131】

本発明に関しては特に(3)の走査露光方式が好ましく、特に印刷装置上で露光を行う装置においては、(3)の露光方式が用いられる。

【0132】

(3)の露光方式の詳細な構成としては、例えば特開平5-131676号に開示されているような方式を用いることができる。複数の半導体レーザーを所定のビーム間ピッチで副走査方向に一行に配置するか、もしくは副走査方向には所定のビーム間ピッチで配置し、主走査方向には一定の配置ピッチで2次元的に配置する。これら半導体レーザーから発振される複数のレーザー光を光ファイバー、レンズ、ミラーといった光学系を介して縮小し、露光される材料面で露光解像度に合わせた微小光点となるように照射する。半導体レーザーを2次元的に配置した場合は、材料面の微小光点の照射配置も2次元的になるため、画像信号に対して、各半導体レーザーの発光を主走査方向の照射位置の関係に応じて遅延させる必要がある。

【0133】

レーザー光の主走査に対する副走査は、一般的にはドラム一回転に対して、露光ヘッドが露光解像度、すなわち画像1ドットのサイズに露光に用いるレーザー光の本数を乗じた距離をドラム回転軸に平行な方向に移動することによって行わ

れる。露光ヘッドの移動はドラム回転により発生する基準信号により制御されながら、露光開始から終了まで一定の速度で移動、つまりはスパイラルな露光をしてもよいし、ドラム上に保持された材料の存在しない部分（一般的には材料端部の固定機構の部分）が露光照射部を通過するタイミングで所定の移動量を間歇的に移動してもよい。あるいは特開平 1 1 - 1 3 3 6 2 0 号に開示されているように、スパイラルな露光を行いつつビームの副走査方向への傾斜を打消すような機構を用いてもよい。

【 0 1 3 4 】

図 3 は n 本の半導体レーザーを用いた走査露光機構の一例の模式図である。回転ドラム 1 2 と回転ドラム 1 2 の回転軸に対して平行に、すなわち副走査方向（図の Y）に移動可能とする移動機構 1 4 を備えた露光ヘッド 1 1 を有する露光機構である。露光ヘッドは LD 1 から LD n の n 本の半導体レーザー光源と各レーザービームを所定のスポット径および所定の位置関係で被露光（印刷版）材料 1 3 の表面に照射可能とする露光光学系 1 1 a とで構成される。コンピュータ 1 7 からの画像信号と基準信号発生回路 1 8 がドラムの回転をもとに発生させる基準信号とを受けて、光源駆動信号発生回路 1 6 が光源駆動信号を発生し、それを受けて光源駆動回路 1 5 が LD 1 から LD n までの各半導体レーザーを個別に駆動し、被露光（印刷版）材料 1 3 表面を画像様に走査露光する。移動機構 1 4 も基準信号を受けて、ドラム 1 2 の一回転あたり所定の距離（ n ドット分）を副走査方向に露光ヘッドを移動させる。この移動は前述したように、露光開始から終了まで一定の速度で移動させてもよいし、被露光（印刷版）材料端部固定機構 1 2 a の部分が露光照射部を通過するタイミングで所定の移動量を間歇的に移動してもよい。

【 0 1 3 5 】

さらに、本発明は、版胴に取り付けられた印刷版材料に直接画像形成が可能な赤外線レーザーを用いた露光機構を有し、かつ一般的な連続給水機構を有さないコンパクト化された印刷装置を含む。本発明の印刷装置としては、露光後／印刷開始前の印刷版材料表面への水供給用として簡易な機構を有することが好ましい。この簡易な水供給機構は実質的にインクと接触させない機構とすることが好ま

しい。インクと接触させないことで水供給機構がインクにより汚染されることがなく、刷出しの印刷立ち上がりが劣化するといった懸念なしに、露光、印刷を繰り返し行うことが可能となる。

【 0 1 3 6 】

本発明の簡易な水供給機構の一例は、簡易水付けローラーを用いるものであるが、連続給水装置のような厳密な水量調整機構や湿し水の循環機構は不要であるため、コンパクトな構成とすることが可能である。この機構を用いる場合は、露光後、版胴を回転させながら簡易水付けローラーを印刷版表面に接触させて水を所定量供給し、次いで、簡易水付けローラーを印刷版表面から離れた後にインク付けローラーを印刷版表面に接触させて印刷を開始するという方法を取ることが好ましい。

【 0 1 3 7 】

また、本発明の簡易な水供給機構のもう一例はスプレーを用いるものである。スプレー機構は例えば版胴の幅方向、印刷版の幅と実質的に同一の幅に同時にスプレーが可能な機構であってもよいし、印刷版の幅方向よりもスプレー幅が狭い機構であってもよい。

【 0 1 3 8 】

水の供給は版胴を回転させながらスプレーで印刷版表面に水を吹き付けるものであり、印刷版の幅と実質的に同一の幅に同時にスプレーが可能な機構であればスプレー機構は固定して所定量の水を吹き付けることで、また、印刷版の幅方向よりもスプレー幅が狭い機構であればスプレー機構を版胴の幅方向に走査させることで印刷版全面に実質的に均等に水を供給することが可能となる。

【 0 1 3 9 】

図 4 は簡易な水供給機構としてスプレー機構 1 0 を備えた本発明の印刷装置である。図 1 における印刷版表面洗浄機構 6 をスプレー機構 1 0 として置き換えることで、装置構成を大きく変更することなく、コンパクトな構成を維持できる。また、本発明の印刷版材料とエマルジョンインクとを用いた印刷方法を適用すれば、露光後の版面洗浄工程を省略でき、かつ、すみやかな印刷立ち上がりや損紙の低減が達成され、印刷のランニングコストを大きく低減することが可能となる

【0 1 4 0】

【実施例】

実施例 1

1 印刷版材料の作製

a. 支持体

厚さ 0. 1 8 m m の P E T フィルムに以下の方法により二層からなる下塗り層を形成し、支持体を得た。

【0 1 4 1】

1) 第一下塗り層

P E T 基材の塗布面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を、2 0 ℃、相対湿度 5 5 % の雰囲気下でワイヤーバーにより乾燥後の膜厚が 0. 4 μ m となるように塗布した。その後、1 4 0 ℃で 2 分間乾燥を行った。

【0 1 4 2】

<第一下塗り層組成>

アクリルラテックス粒子：n-ブチルアクリレート／t-ブチルアクリレート／スチレン／ヒドロキシエチルメタクリレート＝2 8／2 2／2 5／2 5

3 6. 9 g

界面活性剤 (A)

0. 3 6 g

硬膜剤 (a)

0. 9 8 g

以上に蒸留水を加えて 1 0 0 0 m l とし、塗布液とした。

【0 1 4 3】

2) 第二下塗り層

上記フィルムの第一下塗り層を形成した面にコロナ放電処理を施した後、下記組成の塗布液を、3 5 ℃、相対湿度 2 2 % の雰囲気下でエアークナイフ方式により乾燥後の膜厚が 0. 1 μ m となるように塗布した。その後、1 4 0 ℃で 2 分間乾燥を行った。

【0 1 4 4】

<第二下塗り層組成>

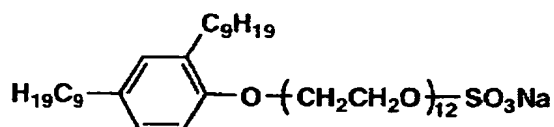
ゼラチン	9.6 g
界面活性剤 (A)	0.4 g
硬膜剤 (b)	0.1 g

以上に蒸留水を加えて1000mlとし、塗布液とした。

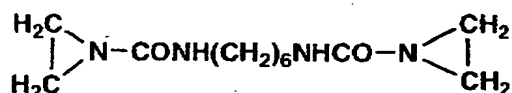
【0145】

【化1】

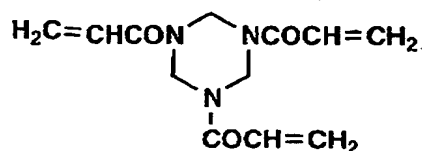
界面活性剤(A)



硬膜剤(a)



硬膜剤(b)



【0146】

b. 印刷版材料 [A]

下記の組成の親水性層塗布液を作製し、濾過した後、前記支持体上に#10のワイヤーバーを用いて塗布し、80℃で5分間乾燥した。

コロイダルシリカ（アルカリ系）スノーテックスーS

（日産化学社製、固形分30質量%） 30.0質量部

ネックレス状コロイダルシリカ（アルカリ系）スノーテックスーPSM

（日産化学社製、固形分30質量%） 50.0質量部

マット材シルトンAMT08

（水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径0.6μm）
6.0質量部

グラファイト水分散液HITASOLGA-66M

（日立粉末冶金社製、固形分10質量%） 14.0質量部

これらに純水を加えて固形分20質量%とし、十分に攪拌混合した。

次に下記の組成の水溶性樹脂と熱溶融性の微粒子とを含有する層の塗布液を作製し、濾過した後、前記親水性層の上に#5のワイヤーバーを用いて塗布し、55℃で5分間乾燥した。層の付き量は0.6g/m²であった。

二糖類トレハロース粉体

（林原商事社製商品名トレハオース、融点97℃）

の水溶液固形分5質量% 55.0質量部

カルナバワックスエマルジョンA118

（岐阜セラック社製、平均粒子径0.3μm、軟化点65℃、融点80℃、
140℃での溶融粘度8cps、固形分40質量%）

を固形分5質量%に純水で希釈した分散液 45.0質量部

さらにこれを55℃で24時間エイジングし、印刷版材料[A]を得た。

【0147】

c. 印刷版材料[B]

下記の組成のアプレート層塗布液を作製し、濾過した後、前記支持体上に#10のワイヤーバーを用いて塗布し、55℃で5分間乾燥した。

コロイダルシリカ（アルカリ系）スノーテックスーS

（日産化学社製、固形分30質量%） 30.0質量部

ネックレス状コロイダルシリカ（アルカリ系）スノーテックスーPSM

（日産化学社製、固形分20質量%） 30.0質量部

素材 1 a : カルナバワックスエマルジョン A 1 1 8

(岐阜セラック社製、平均粒子径 $0.3 \mu\text{m}$ 、軟化点 65°C 、融点 80°C 、
 140°C での熔融粘度 8 c p s 、固形分 40 質量%) 20.0 質量部
 カーボンブラック水分散液 S D 9 0 2 0

(大日本インク社製、固形分 30 質量%) 20.0 質量部
 これらに純水を加えて固形分 20 質量%とし、十分に攪拌混合した。

【0148】

次に下記の組成の親水性層塗布液を作製し、濾過した後、前記アプレート層上に # 4 のワイヤーバーを用いて塗布し、 55°C で5分間乾燥した。

コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス-X S

(日産化学社製、固形分 20 質量%) 50.0 質量部
 ネックレス状コロイダルシリカ (アルカリ系) スノーテックス-P S M
 (日産化学社製、固形分 20 質量%) 47.0 質量部

マット材シルトン A M T 0 8

(水澤化学社製、多孔質アルミノシリケート粒子、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$)
2.0 質量部

これらに純水を加えて固形分 10 質量%とし、十分に攪拌混合した。

【0149】

次に水溶性樹脂を含有する層として、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩の 3 質量%の塗布液を作製し、濾過した後、前記親水性層の上に # 5 のワイヤーバーを用いて塗布し、 55°C で5分間乾燥した。層の付き量は 0.3 g/m^2 であった。さらにこれを 55°C で24時間エイジングし、印刷版材料 [B] を得た。

【0150】

2 エマルジョンインクの作製

特開 2000-7971 号公報の実施例 1 と同様にして、含水率 40 質量%のオフセット印刷用エマルジョンインクを作製した。

【0151】

[露光方法]

得られた印刷版を画像形成層を外側にしてレーザー露光機のドラムに巻きつけ、830nmの赤外線レーザーで4000dpi（dpiは2.540cm当たりのドット数）の解像度（レーザービーム径6 μ m）で画像様に露光した。露光エネルギーは印刷版材料[A]が250mj/cm²、印刷版材料[B]が400mj/cm²であった。

【0152】

〔印刷方法（1）〕

印刷装置：三菱重工業（株）製DAIYA1F-1を用い、コート紙、湿し水（東京インク（株）製H液SG-51濃度1.5%）、インク（東洋インク（株）製トーヨーキングハイエコーM紅）を使用して印刷を行った。印刷の手順は一般の印刷と同様にして、湿し水供給ローラーを接触させた後、インク付けローラーを接触させ、湿し水を供給しながら行った。

【0153】

参考例1

露光済の印刷版材料[A]を用いて印刷方法（1）により印刷を行った。印刷の立上り枚数（良好なS/Nの印刷物が得られるまでの枚数）は20枚であった。

【0154】

参考例2

露光済の印刷版材料[B]を用いて参考例1と同様にして印刷を行った。印刷の立上り枚数は20枚であった。

【0155】

〔印刷方法（2）〕

印刷装置：三菱重工業（株）製DAIYA1F-1を用い、湿し水は用いずに、コート紙、前記エマルジョンインクを使用して印刷を行った。

【0156】

実施例2

露光済の印刷版材料[A]を用いて印刷方法（2）により印刷を行った。印刷の立上り枚数は25枚であった。

【0 1 5 7】

実施例 3

露光済の印刷版材料 [B] を用いて実施例 2 と同様にして印刷を行った。印刷の立上り枚数は 2 5 枚であった。

【0 1 5 8】

〔印刷方法 (3) 〕

印刷装置：三菱重工業（株）製 D A I Y A 1 F - 1 を用い、湿し水は用いずに、コート紙、インク（東洋インク（株）製 トーヨーキングハイエコー M 紅）を使用して印刷を行った。

【0 1 5 9】

比較例 1

露光済の印刷版材料 [A] を用いて印刷方法 (3) により印刷を行った。全面ベタとなり画像は得られなかった。

【0 1 6 0】

比較例 2

露光済の印刷版材料 [B] を用いて比較例 1 と同様にして印刷を行った。全面ベタとなり画像は得られなかった。

【0 1 6 1】

〔印刷方法 (4) 〕

印刷装置：三菱重工業（株）製 D A I Y A 1 F - 1 を用い、コート紙、湿し水（東京インク（株）製 H 液 S G - 5 1 濃度 1 . 5 %）、前記エマルジョンインクを使用して印刷を行った。印刷の手順は、版胴を回転させながら湿し水供給ローラーを接触させ、版胴が 3 回転する間湿し水を供給し、次いで湿し水供給ローラーを脱離させた後、インク付けローラーを接触させ、湿し水の供給なしで行った。水の供給量は印刷方法 (1) での適正水量と同じにした。

【0 1 6 2】

実施例 4

露光済の印刷版材料 [A] を用いて印刷方法 (4) により印刷を行った。印刷の立上り枚数は 2 0 枚であった。

【0163】

実施例 5

露光済の印刷版材料 [A] を用いて印刷方法 (2) により印刷を行った。印刷を開始する直前に、版胴をゆっくりと回転させながら、版表面にスプレーで純水を均一になるように吹き付けた。水の供給量は平均で 1 g/m^2 であった。印刷の立上り枚数 (良好な S/N の印刷物が得られるまでの枚数) は 20 枚であった。

【0164】

実施例 6

スプレーによる純水の供給量を平均で 5 g/m^2 とした以外は実施例 5 と同様にして印刷を行った。印刷の立上り枚数は 20 枚であった。

【0165】

以上のように本発明の印刷方法を用いることで湿し水により印刷装置上で現像が可能な印刷版を湿し水を用いずに良好な立上りで印刷することが可能となる。

【0166】

また、本発明の印刷方法を適用することにより、湿し水により印刷装置上で現像が可能な印刷版を用いる DI 印刷装置のコンパクト化が可能であり、例えば水なしタイプの印刷版材料用に設計されているハイデルベルグ社の Quickmaster-46-DI やリョービ社の 3404 DI といった印刷装置に湿し水により印刷装置上で現像が可能な印刷版を適用することも可能となる。

【0167】

【発明の効果】

本発明により、湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、かつ、スキルレスな印刷方法の提供と、湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、スキルレス、かつコンパクト化が可能な印刷装置を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来のロールタイプの印刷版材料を版胴内部に保持するタイプの印刷装置の版

胴部の断面図である。

【図 2】

本発明のロールタイプの印刷版材料を版胴内部に保持するタイプの印刷装置の版胴部の断面図である。

【図 3】

本発明の走査露光機構の模式図である。

【図 4】

本発明の走査露光機構および高温の部材を接触させる機構を組み込んだタイプの印刷装置の模式図である。

【符号の説明】

- 1 版胴
- 1 a 版胴開口部
- 1 b 巻出し軸
- 1 c 巻取り軸
- 2 ブランケット胴
- 3 圧胴
- 4 インク供給機構
- 5 赤外線レーザー露光機構
- 6 印刷版表面洗浄機構
- 7 給紙部
- 8 排紙部
- 9 印刷版材料
- 1 0 水供給スプレー機構
- 1 1 露光ヘッド
- 1 1 a 露光光学系
- 1 2 回転ドラム
- 1 2 a 被露光（印刷版）材料端部固定機構
- 1 3 被露光（印刷版）材料
- 1 3 a 既露光走査部

1 4 露光ヘッド副走査移動機構

1 5 光源駆動回路

1 6 光源駆動信号発生回路

1 7 コンピュータ

1 8 基準信号発生回路

L D 1 ~ L D n 光源 : 半導体レーザー

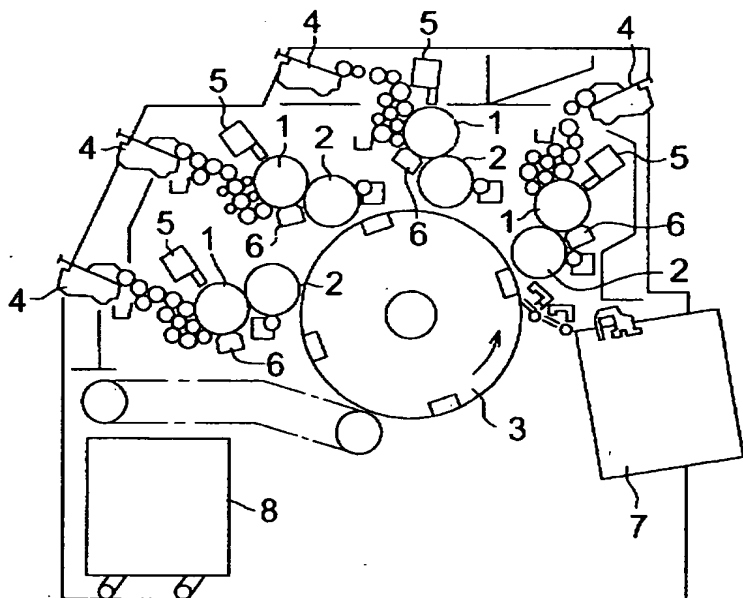
M 回転ドラム駆動モーター

X ドラム回転方向 : 主走査方向

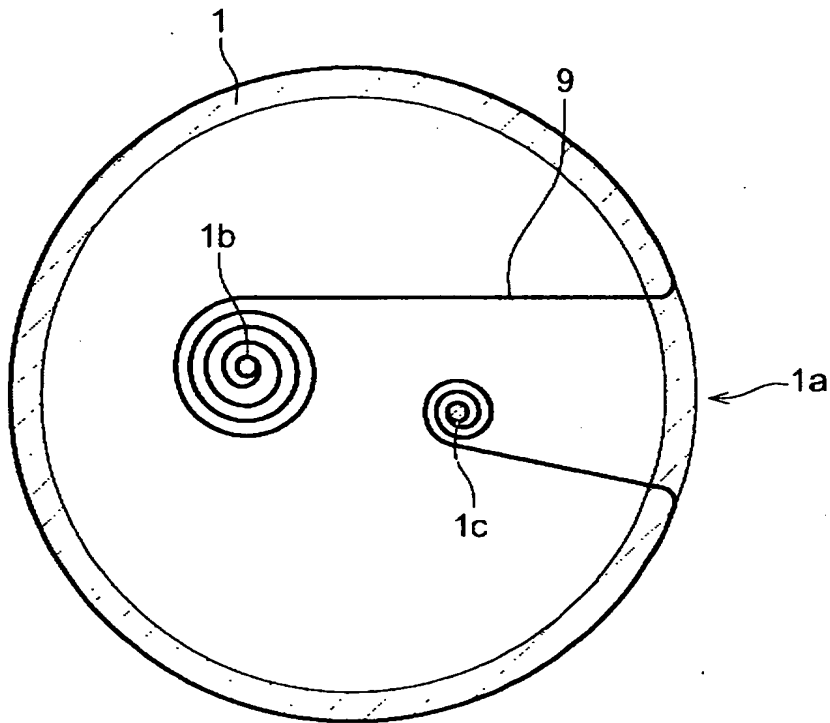
Y 露光ヘッド移動方向 : 副走査方向

【書類名】 図面

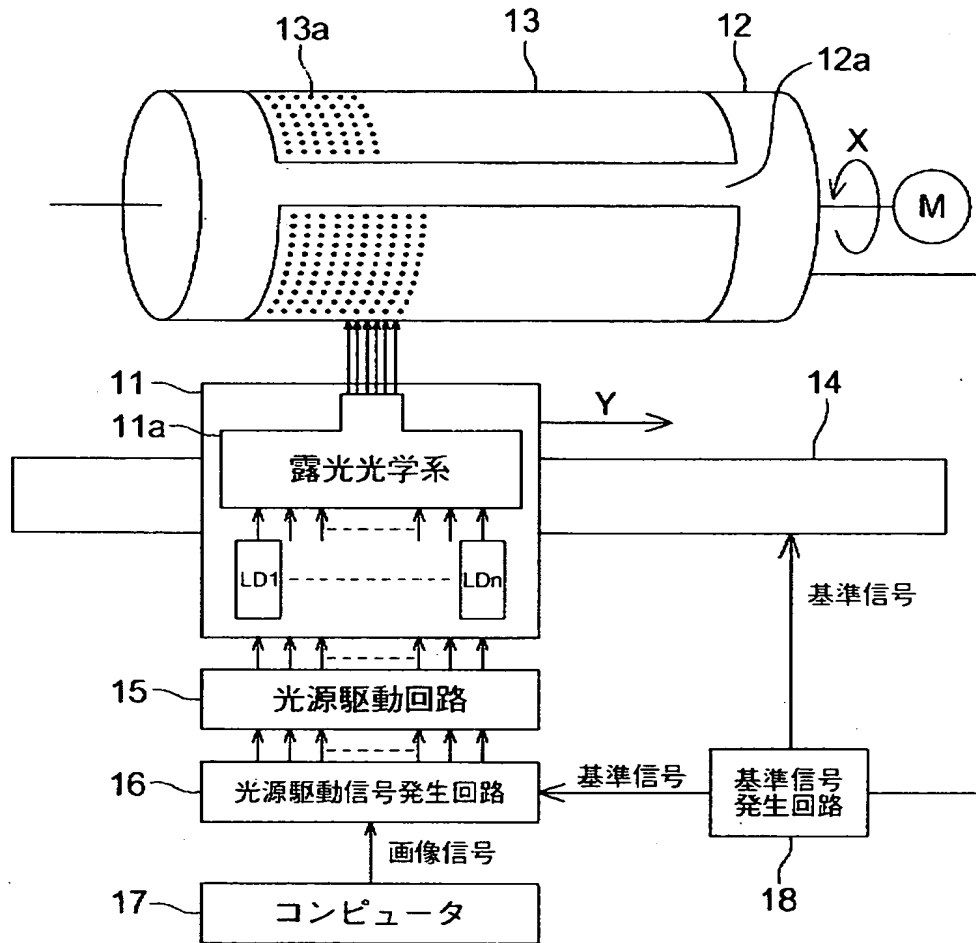
【図 1】



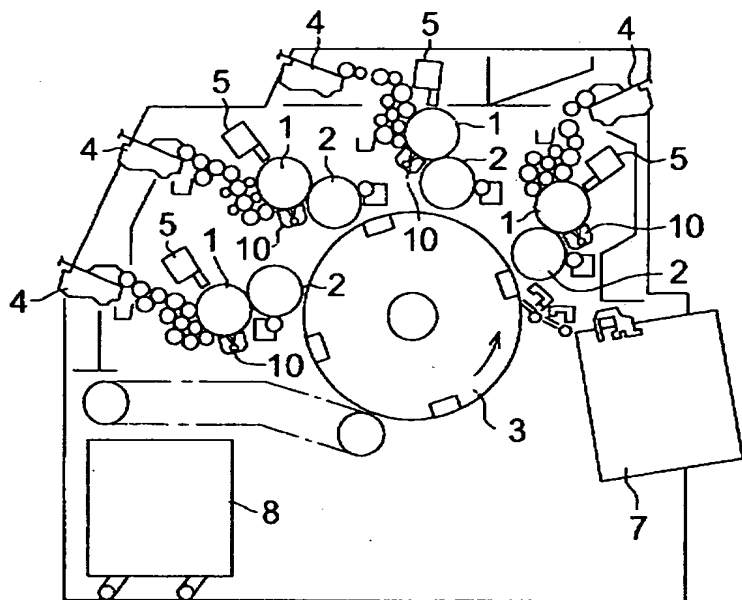
【図2】



【図 3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、かつ、スキルレスな印刷方法の提供と、湿し水を使用するタイプの印刷版を用いた、低ランニングコストで、スキルレス、かつコンパクト化が可能な印刷装置を提供する。

【解決手段】 基材上に水溶性素材を含有する層を有した印刷版を印刷装置の版胴に取り付け、インクと水とがあらかじめ混合されたエマルジョンインクを用いて印刷を行うことを特徴とする印刷方法。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2001-021569
受付番号	50100126671
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 1月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 1月30日
-------	-------------

特2001-021569

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名 コニカ株式会社